

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 762 430**

②① N° d'enregistrement national :

**98 02630**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : G 11 B 5/702

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 04.03.98.

③⑦ Priorité : 04.03.97 JP 04898597.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 23.10.98 Bulletin 98/43.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SONY CORPORATION — JP.

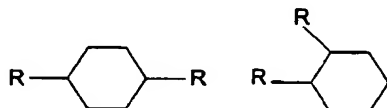
⑦② Inventeur(s) : KATO ATSUSHI.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ SUPPORT D'ENREGISTREMENT MAGNETIQUE A LIANT POLYURETHANE.

⑤⑦ L'invention concerne un support d'enregistrement ma-  
gnétique produit par application sur un support non magné-  
tique d'une matière de revêtement magnétique formée à  
partir de particules magnétiques et d'un liant en dispersion  
dans un solvant, caractérisé en ce que ledit liant est une ré-  
sine de polyuréthane ayant un squelette alicyclique répon-  
dant à la formule suivante et contenant des groupes amines  
tertiaires ou sels d'ammonium quaternaire.



R=alkyl-OH

FR 2 762 430 - A1



La présente invention concerne un support d'enregistrement magnétique et plus particulièrement un support d'enregistrement magnétique obtenu par application sur un support non magnétique d'un revêtement magnétique sous forme d'une dispersion de particules magnétiques et d'un liant constitué par  
5 une résine de polyuréthane dans un solvant. Plus spécifiquement, la présente invention concerne un support d'enregistrement magnétique utilisé pour les bandes vidéo, les bandes audio, les disquettes, les bandes de stockage de données pour ordinateurs, dont les caractéristiques de transduction électromagnétique et la durabilité sont améliorées. Actuellement, on recherche un support d'enregistrement  
10 magnétique ayant des caractéristiques améliorées du fait des performances améliorées des caméscopes à haute définition et des caméscopes numériques, notamment. De ce fait, on a activé le développement d'un support d'enregistrement magnétique de type à évaporation permettant d'améliorer les caractéristiques de transduction électromagnétique et présentant un rendement plus élevé qu'un  
15 support d'enregistrement magnétique de type revêtu.

Toutefois, les supports d'enregistrement magnétique de type à évaporation ont une grande énergie superficielle au niveau de la surface magnétique, ce qui pose un problème de détérioration de la durabilité du fait des frottements, étant donné qu'ils sont formés par évaporation sous vide de métaux  
20 magnétiques tels que le fer, le cobalt et le nickel sur un support non magnétique.

De plus, le procédé d'évaporation exige des appareillages coûteux et compliqués tels qu'un système à vide et un laser pour évaporer les métaux, et le rendement est faible par rapport à celui d'un support d'enregistrement magnétique de type revêtu.

25 C'est pourquoi on a étudié activement le développement de supports d'enregistrement magnétique de type revêtu à hautes performances. Récemment, on a tenté de réduire la taille des particules de poudre magnétique utilisées afin de réduire les longueurs d'onde d'enregistrement.

Dans ces conditions, comme il est important de disperser ces particules  
30 à hautes performances, on souhaite développer une résine formant liant qui présente en combinaison une dispersabilité et une durabilité.

De manière conventionnelle, les résines courantes comme liants pour supports d'enregistrement magnétique comprennent les copolymères de chlorure de vinyle, les résines de polyuréthane, les résines cellulosiques (demande de brevet  
35 japonais mise à la disposition du public n° 5-319 777), les résines phénoxy, les

résines de polyacétal (demande de brevet japonais mise à la disposition du public n° 5-329 318), et ces résines sont utilisées seules ou en combinaison.

5 Parmi ces résines, les résines de polyuréthane ont été étudiées de manière variée jusqu'à présent car elles présentent une large gamme de propriétés et car différents groupes fonctionnels peuvent être introduits dans ces résines. De plus, pour obtenir un support d'enregistrement magnétique à hautes performances, il est nécessaire d'améliorer la solubilité des différents composants résiniques et d'abaisser la viscosité des résines pour permettre une bonne dispersion des composants solides.

10 Par exemple, la demande de brevet japonais mise à la disposition du public n° 7-235 044 indique qu'il est possible d'obtenir d'excellentes caractéristiques de transduction électromagnétique en utilisant une résine de polyuréthane ayant une amine tertiaire comme groupe polaire. De plus, comme on a tenté au cours des années récentes de réduire la taille des particules de poudre  
15 magnétique utilisées, on souhaite une faible viscosité et une bonne dispersion des composants solides durs. De ce fait, par exemple, les demandes de brevet japonais mises à la disposition du public n° 3-190 983 et 3-203 811 décrivent un procédé utilisant une résine de polyuréthane ayant une certaine composition dans laquelle sont introduits des groupes alkylphosphine.

20 De même, la demande de brevet japonais mise à la disposition du public n° 7-50 010 décrit comme liant efficace en ce qui concerne la dispersabilité une résine uréthane-urée préparée à l'aide d'une amine donnée.

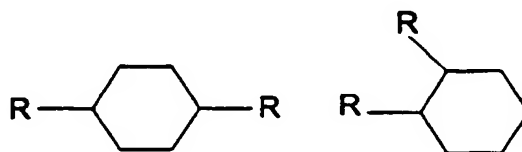
Toutefois, comme tous les liants utilisés jusqu'à présent contiennent de grandes quantités de groupes polaires pour améliorer la dispersabilité, il est connu  
25 que la viscosité des résines formant liants augmente et que les résines sont délicates à manipuler pendant la fabrication de sorte que, fréquemment, l'effet recherché n'est pas obtenu.

En outre, concernant la viscosité, de telles résines ne peuvent pas être mélangées de manière appropriée avec certains liants et la thixotropie du  
30 revêtement magnétique augmente de sorte qu'il n'est pas possible de mettre en oeuvre une opération de revêtement à grande vitesse, ce qui réduit le rendement.

Pour remédier aux inconvénients de l'état de la technique qui viennent d'être évoqués, la présente invention concerne un support d'enregistrement magnétique pour bandes vidéo, bandes audio, bandes pour ordinateurs,  
35 notamment, qui présente des caractéristiques favorables de transduction électromagnétique et de durabilité et qui est obtenu par application sur un support

non magnétique d'un revêtement magnétique constitué par une dispersion d'une très fine poudre magnétique et d'un liant dans un solvant, dans lequel le liant comporte un squelette alicyclique représenté par la formule (1) suivante et est constitué par une résine de polyuréthane contenant des groupes amines tertiaires ou sels d'ammonium quaternaire :

Formule (1)



R=alkyl-OH

Dans une telle structure, le squelette alicyclique à 6 chaînons (cyclohexane) est stériquement rigide du fait qu'il est stabilisé dans certaines conformations comme la conformation chaise ou bateau ou la conformation bateau tordu stables du point de vue thermodynamique par suite d'un empêchement stérique. De plus, ce squelette consiste uniquement en liaisons carbone-carbone de sorte qu'il est chimiquement stable par rapport à des liaisons éthers ou esters.

L'utilisation d'une résine de polyuréthane ayant une telle structure permet d'obtenir une stabilisation chimique et d'améliorer la manipulation et les caractéristiques de transduction électromagnétique sans augmentation excessive de la viscosité du liant, même lorsque des groupes polaires sont introduits pour augmenter la dispersabilité et améliorer les caractéristiques de transduction électro-magnétique.

En outre, une résine polymère à squelette cyclohexane devient généralement dure et rigide par augmentation de sa température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du fait d'une telle structure stériquement rigide. Ceci empêche une détérioration due à une augmentation locale de la température des bandes provoquée par les frottements et améliore la durabilité du support d'enregistrement magnétique ainsi obtenu.

On va maintenant décrire tout d'abord les résines de polyester utilisées pour former les résines de polyuréthane selon la présente invention. Ces résines de polyester sont des composés résiniques obtenus par déshydratation et condensation d'un acide dicarboxylique et d'un glycol par une réaction d'estérification. En

général, les deux extrémités d'un ester deviennent les sites réactionnels sous forme de groupes hydroxyles pour la réaction formatrice d'uréthane subséquente.

Dans la présente invention, un acide dicarboxylique comme l'acide phtalique ou l'acide adipique, par exemple, est utilisé comme composant acide et  
5 un glycol aliphatique représenté par la formule chimique (1) est utilisé comme composant glycol.

Le composant glycol représenté par la formule (1) comprend les substituants 1,4 ou 1,3 du cyclohexane, par exemple le cyclohexane-1,4-diméthanol (1,4-CHDM), ou le cyclohexane-1,3-diméthanol, par exemple.

10 Les substituants 1,4 du cyclohexane sont efficaces concernant la durabilité du fait de la température de transition vitreuse plus élevée de la résine qui est ainsi obtenue par comparaison avec d'autres substituants. D'autre part, les substituants 1,3 donnent des températures de transition vitreuse plus basses du fait d'une flexion du squelette de la résine et ont tendance à donner des viscosités plus  
15 basses.

Les composants glycols présentant ce squelette cyclohexane sont peu solubles dans les solvants organiques de type cétone et toluène, ce qui limite la quantité à introduire dans le polyester.

Ainsi, dans les polyesters constituant des matières premières de résines  
20 de polyuréthane utilisées dans la présente invention, le rapport molaire des composants glycol de formule (1) est de préférence de 0,8 ou moins. Les polyesters présentant un rapport de 0,8 ou plus sont légèrement solubles de sorte que la réaction productrice d'uréthane subséquente est impossible.

Ce qui précède indique que la composition des polyesters en tant que  
25 matière première utilisée dans la présente invention est de préférence de 0,8 à 0,1 pour les glycols alicycliques, de préférence encore de 0,6 à 0,3, en termes de rapport de composition si l'on fixe à 1 mole le composant acide tel que l'acide phtalique ou l'acide adipique. Plus ce rapport augmente, plus la température de transition vitreuse de la résine augmente et plus la résine devient délicate à  
30 plastifier mais, d'autre part, la solubilité diminue. Inversement, aux rapports plus bas, il n'est pas possible d'obtenir des caractéristiques satisfaisantes par addition de glycols alicycliques.

Dans la présente invention, comme composants glycols combinés avec  
des glycols alicycliques il est possible d'utiliser des composés bien connus  
35 comprenant par exemple l'éthylèneglycol, le 1,3-propylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol (abrégé dans la suite en 1,2-PG), le 1,4-butylèneglycol (abrégé

dans la suite en 1,4-BG), le 1,5-pentaneglycol, le 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol, le néopentylglycol (abrégé dans la suite en NPG), le 1,8-octaneglycol, le 1,9-nonanediol, le diéthylèneglycol, le cyclohexane-1,4-diol, le cyclohexane-1,4-diméthanol, un diol acide dimère, le triméthylolpropane (abrégé dans la suite en TMP), la glycérine, l'hexanetriol, d'autres glycols et d'autres triols.

De plus, les polyesters à base d'acide phtalique (phtalates) sont efficaces comme polyesters utilisés dans la présente invention. En présence de cycles benzéniques, les phtalates ont des structures moléculaires rigides par rapport aux adipates et la température de transition vitreuse de la résine augmente, ce qui est efficace concernant la durabilité du support d'enregistrement magnétique final. En outre, les acides dicarboxyliques utilisés peuvent comprendre par exemple l'acide succinique, l'acide adipique (abrégé dans la suite en AA), l'acide sébacique et l'acide azélaïque ou leurs esters ou anhydrides, à l'exception des dérivés de l'acide phtalique tels que l'acide téréphtalique (abrégé dans la suite en TP), l'acide isophtalique (abrégé dans la suite en IP), l'acide orthophtalique, etc.

L'indice d'hydroxyle d'un polyester et le nombre total d'équivalents hydroxyles par unité de masse et est exprimé en mg de KOH/g. La masse moléculaire d'un polyester est calculée à partir de cet indice d'hydroxyle en polyester ayant des groupes hydroxyles aux deux extrémités.

Dans la présente invention, l'indice d'hydroxyle d'un polyester est de préférence de 10 à 500 mg de KOH/g, de préférence encore de 50 à 300 mg de KOH/g. Lorsque l'indice d'hydroxyle diminue, la masse moléculaire du polyester augmente ce qui conduit à des phénomènes relativement indésirables tels qu'une difficulté de synthèse du polyester lui-même, une diminution de la quantité de groupes uréthanes introduits après la formation de l'uréthane, une diminution du réseau par liaisons hydrogène intermoléculaires et une diminution de la rigidité et une agglutination des couches de résine de polyuréthane.

Au contraire, lorsque l'indice d'hydroxyle est trop élevé, la résine de polyuréthane a tendance à durcir. L'indice d'hydroxyle du polyester doit être choisi de manière appropriée en fonction de l'utilisation et il est souhaitable d'utiliser des polyesters ayant des indices d'hydroxyle plus élevés et un plus grand nombre de sites de pontage intramoléculaire avec des agents durcissants pour augmenter la résistance à la chaleur et l'énergie d'agglutination.

On va maintenant décrire les résines de polyuréthane utilisées dans la présente invention.

Une résine de polyuréthane est un composé résinique consistant en un composé à hydrogène actif et en un diisocyanate, et les composés à hydrogène actif utilisés dans la présente invention sont constitués par des polyesters consistant en glycols possédant le squelette alicyclique représenté par la formule (1) et en acides dicarboxyliques et en eau ou en glycols ayant une masse moléculaire de 62 à 250. De plus, comme source de groupes polaires, elle contient un polyester contenant des amines tertiaires ou des sels d'ammonium quaternaire ou un seul glycol contenant une amine tertiaire ou un sel d'ammonium quaternaire.

Comme eau ou composant glycol ayant une masse moléculaire de 62 à 250, il est possible d'utiliser un polyol de faible masse moléculaire mentionné comme matière pour le polyester, c'est-à-dire l'eau, l'éthylèneglycol (EG), le 1,3-propylèneglycol (PG), le 1,2-PG, le 1,4-butanediol (BG), le 1,5-pentaneglycol, le 1,6-hexanediol (HG), le 3-méthyl-1,5-pentaneglycol, le néopentylglycol, le 1,8-octaneglycol, le 1,9-nonanediol, le diéthylèneglycol, le cyclohexane-1,4-diol, le cyclohexane-1,4-diméthanol, un diol acide dimère, le TMP, la glycérine, l'hexanetriol, le quadolol ou un produit d'addition d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène et de bisphénol A.

Les composés diisocyanates comprennent les diisocyanates aromatiques, par exemple le 2,4-toluènediisocyanate (abrégé dans la suite en 2,4-TDI), le 2,6-toluènediisocyanate (abrégé dans la suite en 2,6-TDI), le xylène-1,4-diisocyanate, le xylène-1,3-diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate (abrégé dans la suite en MDI), le 2,4'-diphénylméthanediisocyanate, le 4,4'-diphénylétherdiisocyanate, le 2-nitrodiphényl-4,4'-diisocyanate, le 2,2'-diphénylpropane-4,4'-diisocyanate, le 3,3'-diméthylphénylméthane-4,4'-diisocyanate, le 4,4'-diphénylpropanediisocyanate, le m-phénylènediisocyanate, le p-phénylènediisocyanate, le naphtylène-1,4-diisocyanate, le naphtylène-1,5-diisocyanate et le 3,3'-diméthoxydiphényl-4,4'-diisocyanate, des diisocyanates aliphatiques tels que le tétraméthylènediisocyanate, l'hexaméthylènediisocyanate (abrégé dans la suite en HDI), et le lysinediisocyanate, des diisocyanates alicycliques tels que l'isophoronediisocyanate (abrégé dans la suite en IPDI), le toluènediisocyanate hydrogéné, le xylènediisocyanate hydrogéné, le diphénylméthanediisocyanate hydrogéné et le tétraméthylxylènediisocyanate.

Il est facile d'introduire des groupes polaires par la réaction formatrice d'uréthane du composant polymère qui est obtenu par échange d'ester entre le polyester tel que l'adipate de butylène et un glycol contenant une amine tertiaire ou un sel d'ammonium quaternaire ou par addition de plusieurs moles de

caprolactone, etc., à l'hydrogène actif du glycol contenant une amine tertiaire ou un sel d'ammonium quaternaire ou une amine.

De plus, plus généralement, on dispose également d'un procédé l'introduction directe dans une résine de polyuréthane par une réaction formatrice d'uréthane à l'aide d'un composé glycol à groupes polaires et d'un composé aminoalcool à groupes polaires ou d'un composé diamine à groupes polaires en tant qu'agents de propagation de chaîne.

Les amines tertiaires utilisées comme composés à hydrogène actif contenant des groupes polaires sont les amines aliphatiques, les amines aromatiques, les alcanolamines, les alcoxyalkylamines, par exemple, plus précisément, elles comprennent la N-méthyl-diéthanolamine (NMDEA), la N-méthyl-diisopropylamine (NMDPA), le diéthylaminopropanediol (DEAPD), la N-(2-aminoéthyl)éthanolamine, la N-méthyléthanolamine, la diisopropylamine, la pipérazine, la 2-méthylpipérazine, l'hydroxyéthylpipérazine, la bis(aminopropyl)-pipérazine, la N-méthylaniline, la N-méthylphénylamine, notamment.

En outre, dans le cas de sels d'ammonium quaternaire, le procédé pour introduire un sel d'ammonium dès le début et le procédé pour introduire une amine tertiaire dans une résine de polyuréthane et pour la modifier ensuite en ammonium quaternaire avec un agent alkylant sont efficaces pour la synthèse.

Les sels d'ammonium quaternaire comprennent les sels d'amine aliphatique et leurs sels d'ammonium quaternaire aromatiques, les sels d'ammonium quaternaire hétérocycliques, dont les contre-ions peuvent être des halogènes tels que le chlore, le brome, l'iode, et des acides organiques tels que les acides carboxyliques, les acides phosphoriques, etc.. Généralement, l'utilisation de sels d'ammonium quaternaire comme groupes polaires et d'halogènes comme contre-ions peuvent provoquer la rouille des réservoirs tels que les réservoirs de pétrole.

Plus concrètement, comme agents pour modifier les amines tertiaires en ammoniums quaternaires, on dispose d'agents alkylants tels que l'iodure de méthyle, l'iodure d'éthyle, le bromure d'éthyle, le chlorure de p-toluènesulfonyl et p-toluènesulfonate d'éthyle, les triesters phosphates, les esters orthoacétates, les esters chlorocarbonates tels que le chlorocarbonate de méthyle, le chlorocarbonate d'éthyle, le chlorocarbonate de n-propyle, le chlorocarbonate d'isopropyle et le chlorocarbonate de 2-éthoxyéthyle, les acides halogénométhanecarboxyliques tels que l'acide monochloroacétique et l'acide trifluoroacétique et leurs esters et les triesters phosphates.



La quantité de groupes polaires d'amine tertiaire et de sel d'ammonium quaternaire dans la présente invention est comprise entre 0,001 mmol/g et 1,0 mmol/g, de préférence entre 0,01 mmol/g et 0,5 mmol/g. Lorsque la quantité de groupes polaires dépasse ces valeurs, la dispersabilité du revêtement s'améliore mais les propriétés de revêtement se dégradent de sorte que des stries sont susceptibles d'apparaître. Lorsque la quantité est inférieure au domaine ci-dessus, la dispersabilité du revêtement se dégrade.

On va maintenant décrire la préparation de résines de polyuréthane. Les procédés de synthèse des résines de polyuréthane comprennent la synthèse en solution pour former un composé à hydrogène actif lors de la réaction d'un uréthane et d'un diisocyanate dans un solvant organique approprié et la synthèse solide pour mélanger et faire réagir directement les substances sans solvant organique.

Plus précisément, dans la synthèse en solution, on fait réagir des polyesterpolyols comme matières premières d'uréthane, de l'eau ou un composé à hydrogène actif tel qu'un glycol d'une masse moléculaire de 62 à 250, et un composé diisocyanate dans un solvant organique qui dissout ces composés. De plus, dans la synthèse solide on fait réagir directement le composé à hydrogène actif et le diisocyanate en les mélangeant dans une extrudeuse ou un malaxeur pour obtenir une résine de polyuréthane solide.

La résine de polyuréthane selon la présente invention est obtenue en faisant réagir le composé diisocyanate et le composé à hydrogène actif tel que les polyesters précédents en présence d'un excès d'hydrogène actif tel que le rapport des équivalents des groupes à hydrogène actif d'un composé à hydrogène actif à un composé isocyanate soit supérieur à 1,0.

Ces conditions sont nécessaires pour obtenir des groupes à hydrogène actif sans isocyanate résiduel dans le précurseur de polyuréthane obtenu, et le rapport d'équivalents d'un groupe à hydrogène actif dans un composé à hydrogène actif aux groupes isocyanates dans un composé diisocyanate et de préférence de 1,0 à 2,0. Il est important de déterminer des conditions qui permettent d'éviter une gélification lors de la préparation d'un précurseur de polyuréthane, en déterminant le nombre moyen de groupes fonctionnels isocyanate et le nombre moyen de groupes fonctionnels du composé à hydrogène actif pendant l'introduction du triol et la formulation.

Bien que le rapport de formulation soit conforme à la théorie de gélification selon J.P. Flory, Khum et al., en réalité, il est possible de préparer le

précurseur de polyuréthane en conduisant la réaction au rapport de formulation et en considérant le rapport de réactivité des groupes réagissants contenus dans le composé à hydrogène actif et de chaque molécule isocyanate, sans formation de gel.

5 Les composants polyuréthanes selon la présente invention peuvent être produits en mélangeant uniformément et en faisant réagir chaque composant dans les conditions de formulation à l'état fondu selon la synthèse solide mentionnée précédemment.

10 Concernant l'appareillage pour la réaction, il est possible d'utiliser tout appareillage permettant d'obtenir une réaction homogène, par exemple les appareillages de mélange et de malaxage tel qu'un réacteur muni d'un agitateur, un malaxeur et une extrudeuse uniaxiale ou multiaxiale. Pour accélérer la réaction il est possible d'utiliser des catalyseurs métalliques et des catalyseurs aminés qui sont employés habituellement dans la préparation des polyuréthanes.

15 Les résines de polyuréthane utilisées ont des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 5 000 et 40 000, de préférence entre 10 000 et 30 000, de préférence encore entre 15 000 et 25 000. Les masses moléculaires moyennes en nombre plus élevées augmentent la viscosité de la solution de résine ce qui rend la manipulation délicate.

20 On va maintenant décrire la composition d'un support d'enregistrement magnétique selon la présente invention.

Comme poudre ferromagnétique utilisée selon la présente invention, on dispose des substances ferromagnétiques bien connues qui comprennent  $\gamma$ -FeOx ( $x = 1,33-1,5$ ),  $\gamma$ -FeOx Co-dégénéré ( $x = 1,33-1,5$ ), un alliage ferro-  
25 magnétique contenant Fe, Ni ou Co comme constituant principal (à raison de 75 % ou plus), le ferrite de baryum, le ferrite de strontium, notamment. De plus, ces poudres ferromagnétiques peuvent contenir des atomes tels que Al, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ni, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, P, Mn, Zn, Co, Sr et B en plus des atomes évoqués précédemment.

30 Dans la présente invention, une poudre magnétique particulièrement utilise est une poudre métallique particulière ferromagnétique et on peut obtenir un effet remarquable pour une valeur  $\sigma_s$  de 100 à 200 A m<sup>2</sup>/kg, Une surface spécifique déterminée par la méthode BET de 45 à 60 m<sup>2</sup>/g et une résistance magnétique de 90 à 200 kA/m.

35 Par ailleurs, il est possible d'utiliser des substances bien connues comme solvants pour les liants, abrasifs, agents antistatiques, agents antirouille ou

revêtements magnétiques autres qu'un support non magnétique et une poudre ferromagnétique incorporée dans une couche magnétique.

Par exemple, comme matériaux pour le support non magnétique mentionné ci-dessus, il est possible d'utiliser les matériaux employés habituellement pour des supports d'enregistrement magnétique, par exemple des polyesters tels que le polyéthylènetéréphtalate et le polyéthylènenaphtalate, des polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène, des dérivés cellulosiques tels que le triacétate de cellulose, le diacétate de cellulose et l'acétate-butyrate de cellulose, des résines vinyliques telles que le poly(chlorure de vinyle) et le poly(chlorure de vinylidène), des polycarbonates, des polyimides, des polyamides-imides, d'autres matières plastiques, des métaux tels que l'aluminium et le cuivre, des alliages légers tels que des alliages d'aluminium et des alliages de titane, des céramiques, du silicium monocristallin, notamment.

La quantité de polyuréthane ajoutée est de préférence de 1 à 20 parties en masse en termes de rapport massique de la très fine poudre magnétique, de préférence encore de 5 à 15 parties en masse. Dans le cas d'une moindre quantité de résine de polyuréthane, l'adhésivité au support magnétique est abaissée et la durabilité décroît. Dans le cas d'une plus grande quantité de résine de polyuréthane, les inconvénients dus à l'adhésivité sont susceptibles d'apparaître dans le support d'enregistrement magnétique au cours d'un stockage à long terme sous forme d'une bande par exemple. De ce fait, on combine une résine présentant une compatibilité favorable avec la résine de polyuréthane en question.

Comme autres liants utilisés dans une couche magnétique, il est possible d'utiliser des liants bien connus, à savoir des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle, des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique, des copolymères chlorure de vinyle-vinylidène, des copolymères chlorure de vinyle-acrylonitrile, des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique, des copolymères acrylate-chlorure de vinylidène, des copolymères acrylate-acrylonitrile, des copolymères méthacrylate-styrène, des résines de polyuréthane thermoplastiques, des résines phénoxy, du poly(fluorure de vinyle), des copolymères chlorure de vinylidène-acrylonitrile, des copolymères butadiène-acrylonitrile, des copolymères acrylonitrile-butadiène-acide méthacrylique, du polyvinylbutyral, des dérivés cellulosiques, des copolymères styrène-butadiène, des résines de polyester, des résines phénoliques, des résines époxy, des résines de polyuréthane thermodurcissable, des résines d'urée, des

résines de mélamine, des résines alkydes, des résines urée-formaldéhyde, des résines de polyvinylacétal ou leurs mélanges.

5 Parmi ceux-ci, on préfère les résines de polyuréthane, les résines de polyester, les copolymères acrylonitrile-butadiène, qui sont susceptibles de conduire à une flexibilité, et les dérivés cellulosiques, les résines phénoliques et les résines époxy qui sont susceptibles de conduire à une rigidité. Comme liants, on peut choisir parmi les liants précédents ceux qui améliorent la durabilité par pontage des composés isocyanates ou dans lesquels des groupes polaires appropriés sont introduits.

10 Ensuite, selon les circonstances, la couche (couche de base) contenant les liants bien connus précédents comme composants principaux peut être placée entre le support non magnétique et la sous-couche. Comme noir de carbone utilisé dans la couche magnétique, il est possible d'utiliser tout noir de carbone tel que le noir d'acétylène, le noir fourneau, en fonction du procédé de fabrication.

15 Ceux qui ont une absorption d'huile DBP de 30 à 150 ml/100 g, de préférence de 50 à 150 ml/g, un diamètre moyen de particules de 5 à 150 nm, de préférence de 15 à 50 nm, et une surface spécifique, déterminée par le procédé BET, de 40 à 300 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 100 à 250 m<sup>2</sup>/g, sont efficaces. En outre, il est préférable que la teneur en eau soit de 0,1 à 10 %, que la masse volumique après tassement soit de 0,1 à 1 g/cm<sup>3</sup> et que le pH soit compris entre 2,0 et 10. Un  
20 noir de carbone présentant une absorption d'huile DBP supérieure au domaine ci-dessus a une viscosité plus importante et une plus faible dispersabilité. Même si l'absorption d'huile DBP est plus basse, le processus de dispersion nécessite une plus grande durée du fait de la plus faible dispersabilité. Lorsque la taille moyenne  
25 de particules est plus petite, une durée de dispersion plus grande est nécessaire mais un état de surface plus favorable est obtenu. Lorsque la taille moyenne de particules augmente, l'état de surface se dégrade. C'est pourquoi, les domaines précédents sont souhaitables.

Comme type de noir de carbone obéissant à ces conditions on peut  
30 choisir les suivants : RAVEN 1250 taille de particule 23 nm, valeur BET : 135,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 58,0 ml/100 g), 1255 (taille de particule : 23 nm, BET 125,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 58,0 ml/100 g), 1020 (taille de particule : 27 nm, BET : 95,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 60,0 ml/100 g), 1 080 (taille de particule : 28 nm, BET : 78,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP  
35 65,0 ml/100 g), RAVEN 1035, RAVEN 1040, RAVEN 1060, RAVEN 3300, RAVEN 450, RAVEN 780, etc., produits par Colombian Carbon Co., Ltd., ou

CONDUCTEX SC (taille de particule : 20 nm, BET 220,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 115,0 ml/100 g) # 80 de Asahi Carbon (taille de particule : 23 nm, BET ; 117,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 113,0 ml/100 g), # 22B de Mitsubishi Kasei (taille de particule : 40 nm, BET : 5,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 131,0 ml/100 g) et # 20B : (taille de particule : 40 nm, BET : 56,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 115,0 ml/100 g), BLACK PEARLS L de Cabbot (taille de particule : 24 nm, BET : 250,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 60,0 ml/100 g) BLACK PEARLS 800 (taille de particule : 17,0 nm, BET : 240,0 m<sup>2</sup>/g, absorption d'huile DBP : 75,0 ml/100 g), BLACK PEARLS 1000, BLACK PEARLS 1100, BLACK PEARLS 700, BLACK PEARLS 905, etc.

Dans le support d'enregistrement magnétique selon la présente invention, une couche dorsale non magnétique peut être prévue sur le côté du support non magnétique qui est opposé à la couche magnétique. L'épaisseur de la couche dorsale est de 0,1 à 2,0 µm, de préférence de 0,3 à 1,0 µm, et il est possible d'utiliser des matériaux bien connus pour préparer cette couche.

Comme lubrifiants, il est possible d'utiliser dans la présente invention des lubrifiants bien connus, par exemple des esters d'acides gras supérieurs, une huile de silicone, une huile de silicone dénaturée par un acide gras, une huile de silicone fluorée ou d'autres lubrifiants fluorés, une polyoléfine, un polyglycol, des phosphates d'alkyle et des sels métalliques et leurs mélanges, des polyphényl-éthers, un fluorure d'alkyléther, des lubrifiants aminés tels que des sels d'amine d'acides alkylcarboxyliques et des sels d'amine d'acides fluoroalkylcarboxyliques ainsi que des alcools ayant 12 à 24 atomes de carbone (qui peuvent être insaturés ou ramifiés), des acides gras supérieurs ayant 12 à 24 atomes de carbone, notamment.

Les esters d'acides gras supérieurs utilisés dans la présente invention comprennent des esters d'acides gras supérieurs de 12 à 32 atomes de carbone (qui peuvent être insaturés ou ramifiés), qui sont par exemple le méthylester, l'éthylester, le propylester, l'isopropylester, le butylester, le pentylester, l'hexylester, l'heptylester, l'octylester, de l'acide laurique, de l'acide myristique, de l'acide palmitique, de l'acide stéarique, de l'acide isostéarique, de l'acide arachique, de l'acide eicosanoïque, de l'acide élaïdique, de l'acide béhénique, de l'acide linoléique, de l'acide linolénique. Il peut s'agir par exemple des suivants : stéarate de butyle, stéarate de pentyle, stéarate d'heptyle, stéarate d'octyle, stéarate d'isooctyle, stéarate de butoxyéthyle, myristate d'octyle, myristate d'isooctyle,

palmitate de butyle, notamment. En outre, des lubrifiants peuvent être incorporés sous forme de lubrifiants multiples.

Les composants principaux des abrasifs utilisés dans la présente invention sont l' $\alpha$ -alumine, la  $\beta$ -alumine, l'alumine fondue, le carbure de silicium, l'oxyde de chrome, l'oxyde de cérium, l'oxyde de fer  $\alpha$ , le corindon, le diamant, la roche neutre, le nitrure de bore, le carbure de molybdène, le carbure de bore, le carbure de tungstène, l'oxyde de titane, parmi lesquels on utilise seuls ou en combinaison ceux qui ont une dureté Moh's de 6 ou plus.

De préférence, la taille moyenne de particules de ces abrasifs est de 0,01 à 2  $\mu\text{m}$  mais il est possible d'utiliser des abrasifs en combinaison qui ont des tailles de particules différentes et un abrasif unique en élargissant sa distribution de taille de particules.

De même, comme agents antistatiques, il est possible d'utiliser ceux qui sont bien connus comme les tensioactifs naturels, les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs cationiques, en plus du noir de carbone précédent.

Dans la présente invention, il est possible d'utiliser des agents de couplage bien connus qui comprennent les agents de couplage silanes, les agents de couplage titanates, les agents de couplage à base d'aluminium, notamment. La quantité d'agent de couplage ajoutée pour 100 parties en masse de particules magnétiques est de préférence de 0,05 à 10,00 parties en masse, de préférence encore de 0,1 à 5,0 parties en masse.

Comme agents de couplage silanes il est possible d'utiliser avantageusement les composés vinylsilanes tels que le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et le vinyl-triéthoxysilane et des composés époxysilanes tels que le  $\beta$ -(3,4-époxycyclohexyl)-éthyl-triméthoxysilane et le  $\gamma$ -glycidoxy-propyltriméthoxysilane et les composés aminosilanes tels que le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilanes et le N- $\beta$ -(aminoéthyl)- $\gamma$ -aminopropylméthyldiméthoxysilane, et des composés mercaptosilanes comme le  $\gamma$ -mercaptopropyltriméthoxysilane.

Comme agents de couplage titanates il est possible d'utiliser le tétra-n-butoxytitane, le tétraisopropoxytitane, le bis[2-[(2-aminoéthyl)amino]-éthanolate] [2-[(2-aminoéthyl)amino)éthanolate-O] (2-propanolate)titane, le tris(isooctadécanoate-O) (2-propanolate)titane, le bis(ditridécylphosphite-O")-tétrakis(2-propanolate)dihydrogénotitanate, le bis(dioctylphosphite-O")tétrakis(2-propanolate)dihydrogénotitane, le tris(dioctylphosphite-O") (2-propanolate)-titane, le bis(dioctylphosphite-O") [1,2-éthanediolate (2-)-O,O"]titane, le tris(dodécylbenzènesulfonate-O) (2-propanolate)titane, le tétrakis[2,2-bis(2-

propényloxy)méthyl]-1-butanolate, à savoir les produits PLAINACT KR, TTS, KR, 46B, KR, 55, KR 41B, KR 38S, KR 138S, KR 238S, 338X, KR 12, KR 44, KR 9SA, XR 34S, etc., fabriqués par Ajinomoto Co., Ltd.

Les agents de couplage à base d'aluminium comprennent les diisopropylates d'acétoalcoxyaluminium, et il est possible d'utiliser comme produit le PLAINACT AL-N, etc.

Comme procédés pour former le revêtement magnétique, il est possible d'utiliser tous les procédés bien connus, par exemple les procédés faisant intervenir un broyeur à rouleaux, un broyeur à boulets, un broyeur à sable, un broyeur toroïdal un concasseur à grande vitesse, un broyeur à bol, un dispositif disperseur, un homomixeur, un malaxeur, un malaxeur continu, une extrudeuse, un homogénéiseur, un système de dispersion par ultrasons.

Avant l'application directe du revêtement magnétique, il est possible de former sur le support non magnétique une couche de base à l'aide d'adhésifs, etc., et de réaliser des traitements par décharge corona et par irradiation par faisceau électronique.

Les procédés pour appliquer un revêtement sur le support magnétique comprennent l'application à la lame d'air, l'application à la lame, l'application à la barre, l'application par extrusion, l'application par pressage, l'application par imprégnation, l'application inverse, l'application par gravure, l'application par rouleaux de transfert, l'application par coulée. Il est possible aussi d'utiliser d'autres procédés et de réaliser une stratification simultanée par extrusion.

Le support d'enregistrement magnétique selon la présente invention peut contenir un agent durcisseur isocyanate ayant plus de 2 groupes fonctionnels en moyenne pour augmenter la résistance aux solvants. Pour ce faire, il est possible d'utiliser des polyisocyanates et des produits d'addition de polyols et de polyisocyanates.

En outre, l'introduction de groupes isocyanates produit une excellente résistance à la chaleur et une excellente durabilité. Les composés contenant des groupes isocyanates et/ou les polymères isocyanates dans les composés polyisocyanates peuvent être introduits selon un certain rapport de manière à éviter une gélification du composant polyuréthane produit.

Comme agents durcisseurs, il est possible d'utiliser des polyisocyanates aromatiques et des polyisocyanates aliphatiques ainsi que des produits d'addition de ces composés et de composés à hydrogène actif. Comme polyisocyanates aromatiques on citera le toluènediisocyanate (TDI), le 1,3-xylènediisocyanate, le

1,4-xylènediisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate (MDI), le p-phényldiisocyanate, le m-phényldiisocyanate, le 1,5-naphtyldiisocyanate, etc. En outre, comme polyisocyanate aliphatique on peut citer l'hexaméthylène-diisocyanate (HDI), le dicyclohexylméthanediisocyanate, le cyclohexane-  
5 diisocyanate, l'isophoronediiisocyanate (IPDI). Les composés à hydrogène actif comprennent l'éthylèneglycol, le butane-1,4-diol, le butane-1,3-diol, le néopentylglycol, le diéthylèneglycol, le triméthylolpropane, le glycérol, notamment, et on préfère ceux qui ont une masse moléculaire moyenne de 100 à 5 000.

10 La quantité d'agent durcisseur ajoutée est généralement de 0 à 20 parties en masse, de préférence de 0 à 10 parties en masse, par rapport à la masse de la résine formant liant. Dans ce cas, théoriquement, la masse d'agent durcisseur en terme d'équivalents d'isocyanate par rapport à l'hydrogène actif dans le composé de résine de polyuréthane (ou le composé agent liant) est la quantité  
15 suffisante à ajouter. Toutefois, du fait que l'isocyanate dans l'agent durcisseur réagit avec l'eau au cours de la fabrication, la quantité d'isocyanate qui équivaut à la quantité d'hydrogène actif est souvent insuffisante de sorte qu'il est efficace d'ajouter un agent durcisseur en un excès de 10 à 50 %.

En outre, lorsqu'on utilise un agent durcisseur consistant en un  
20 polyisocyanate, on obtient une plus forte adhésivité en accélérant la réaction de durcissement pendant plusieurs heures entre 40 et 80°C après l'application du revêtement magnétique.

La présente invention permet d'améliorer les performances d'un support d'enregistrement magnétique comme les caractéristiques de transduction  
25 électromagnétique et la durabilité à l'aide d'une résine de polyuréthane à squelette alicyclique ce qui permet d'obtenir un support d'enregistrement magnétique autorisant un enregistrement numérique à haute densité.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront mieux  
30 à la lecture des exemples non limitatifs suivants. Sauf indication contraire, les parties et pourcentages désignent des parties en masse et pourcentages en masse.

#### Exemple de synthèse d'un polyester

Dans un récipient muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un tube  
35 d'introduction d'azote on a mélangé 5 mol d'acide isophtalique, 5 mol d'acide téréphtalique, 4 mol de 1,4-CHDM et 6 mol de néopentylglycol que l'on a dissous



à 200°C. On a ajouté une quantité catalytique de chlorure de dibutylétain et on a synthétisé un polyester par une réaction de déshydratation dans une atmosphère d'azote.

On a synthétisé de même différents polyesters ayant les compositions présentées dans les tableaux 1 à 4 ci-dessous.

#### Exemple de synthèse d'une résine de polyuréthane

Dans un récipient muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un tube d'introduction d'azote on a mélangé 1 mol de phtalate de masse moléculaire de 2 000 (composition : acide isophtalique/acide téréphtalique = 1/1, 1,4-CHDM/néopentylglycol = 4/6 (rapport molaire), indice d'hydroxyle = 56 mg de KOH/g) et 1 mol de néopentylglycol (MPG) pour obtenir les quantités de groupes polaires présentées dans le tableau 1, et on a dissous dans un mélange de méthyléthylcétone et de toluène = 1/1 pour obtenir 60 % de solides (en masse). Puis, on a ajouté 10 ppm de laurylate de dibutylétain et on a agité à 70°C. On a ajouté à ce mélange de glycols du MDI en une quantité permettant d'obtenir une valeur  $R$  ( $\text{mol OH/mol NCO}$ ) = 0,95 et on a agité successivement pendant 24 h à 70°C. Après la fin de la réaction, on a dilué à 30 % la fraction solide avec de la méthyléthylcétone/toluène = 1/1 et on a synthétisé un polyuréthane.

De même, on a synthétisé chaque échantillon de résine de polyuréthane à partir des polyesters présentés dans les tableaux 1 à 4.

En outre, on a ajouté différents agents formateurs de composés quaternaires en la quantité équivalente à celle des groupes polaires, on a agité pendant 20 h à 60°C pour former des groupes polaires dans les sels d'ammonium quaternaire de polyuréthane.

Selon des procédés semblables à ceux décrits, on a synthétisé des résines de polyuréthane ayant différents groupes polaires aminés. Les compositions de ces résines de polyuréthane sont présentées dans les tableaux 1 à 4 suivants.

[Tableau 1]

Composition du polyuréthane		Résine 1	Résine 2	Résine 3	Résine 4
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5
	Composants glycols (rapport de composition)	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5
Polyester (rapport molaire)		0,5	0,5	0,5	0,5
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		NPG 0,5	NPG 0,5	NPG 0,5	NPG 0,5
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,81	MDI 0,92	MDI 0,94	MDI 0,96
Groupe polaire (mmol/g)		NMDEA (0,1)	NMDEA (0,1)	NMDEA (0,1)	NMDEA (0,1)
Masse moléculaire (CPG)	Mn ( $\times 10^4$ )	5 000	21 000	39 000	45 000
	Mp ( $\times 10^4$ )	10 200	42 000	80 000	91 000

[Tableau 1 suite]

Composition du polyuréthane		Résine 5	Résine 6	Résine 7
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,4/0,6	IP/TP/AA 0,3/0,3/0,4
	Composants glycols (rapport de composition)	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,4-CHDM/EG 0,4/0,6	1,4-CHDM/HG 0,6/0,4
Polyester (rapport molaire)		0,5	1,0	0,5
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		NPG 0,5	NPG 0,5	NPG 0,2
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,76	MDI 0,94	MDI 0,95
Groupe polaire (mmol/g)		NMDEA (0,1)	NMDEA (0,1)	NMDEA (0,1)
Masse moléculaire (GPC)	Mn ( $\times 10^4$ )	4 300	19 500	23 000
	Mp ( $\times 10^4$ )	9 000	39 200	47 100

[Tableau 2]

Composition du polyuréthane		Résine 8	Résine 9	Résine 10	Résine 11
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5
	Composants glycols (rapport de composition)	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5
Polyester (rapport molaire)		0,5	0,5	0,5	0,5
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		NPG 0,5	NPG 0,5	NPG 0,5	NPG 0,5
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,81	MDI 0,92	MDI 0,94	MDI 0,96
Groupe polaire (mmol/g)		NMDEA+ TsEt (0,1)	NMDEA+ TsEt (0,1)	NMDEA+ TsEt (0,1)	NMDEA+ TsEt (0,1)
Masse molaire (CPG)	Mn ( $\times 10^4$ )	5 500	21 800	39 400	46 200
	Mp ( $\times 10^4$ )	11 200	47 000	81 000	92 000

Composition du polyuréthane		Résine 12	Résine 13	Résine 14
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,4/0,6	IP/TP/AA 0,3/0,3/0,4
	Composants glycols (rapport de composition)	1,4-CHDM/NPG 0,5/0,5	1,2-CHDM/EG 0,4/0,6	1,4-CHDM/HG 0,6/0,4
Polyester (rapport molaire)		0,5	1,0	0,5
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		NPG 0,5	NPG 0,5	BG 0,2
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,76	TDI 0,94	HDI 0,95
Groupe polaire (mmol/g)		NMDEA+ TsEt (0,1)	NMDEA+ TsCl (0,1)	NMDEA+ TsCl (0,1)
Masse moléculaire (GPC)	Mn ( $\times 10^4$ )	4 700	20 000	24 000
	Mp ( $\times 10^4$ )	9 900	39 900	50 000

TsCl = Acide chloro-p-toluènesulfonique

TsEt = p-toluènesulfonate d'éthyle

[Tableau 3]

Composition du polyuréthane		Résine 15	Résine 16	Résine 17	Résine 18
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5
	Composants glycols (rapport de composition)	1,4-CHDM/NPG 0,4/0,6	1,4-CHDM/NPG 0,4/0,6	1,4-CHDM/NPG 0,4/0,6	1,4-CHDM/NPG 0,4/0,6
Polyester (rapport molaire)		1,0	1,0	1,0	1,0
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		néant	néant	néant	néant
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,95	MDI 0,95	MDI 0,95	MDI 0,95
Groupe polaire (mmol/g)		néant	DEAPD (0,0005)	DEAPD (0,001)	DEAPD (0,05)
Masse molaire (CPG)	Mn ( $\times 10^4$ )	21 000	20 500	20 000	19 800
	Mp ( $\times 10^4$ )	42 000	41 000	41 000	40 000

Composition du polyuréthane		Résine 19	Résine 20	Résine 21
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5
	Composants glycols (rapport de composition)	1,4-CHDM/NPG 0,4/0,6	1,4-CHDM/NPG 0,4/0,6	1,4-CHDM/NPG 0,4/0,6
Polyester (rapport molaire)		1,0	1,0	1,0
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		néant	néant	néant
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,95	DDI 0,95	MDI 0,95
Groupe polaire (mmol/g)		DEAPD (0,1)	DEAPD (1,0)	DEAPD (1,5)
Masse moléculaire (CPG)	Mn ( $\times 10^4$ )	22 000	20 100	20 000
	Mp ( $\times 10^4$ )	44 000	40 400	39 800

[Tableau 4]

Composition du polyuréthane		Résine 22	Résine 23	Résine 24	Résine 25
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	AA 1,0	AA 1,0	AA 1,0	AA 1,0
	Composants glycols (rapport de composition)	CHDM/NPG 0,5/0,5	CHDM/NPG 0,5/0,5	CHDM/NPG 0,5/0,5	CHDM/NPG 0,5/0,5
Polyester (rapport molaire)		1,0	1,0	1,0	1,0
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		néant	néant	néant	néant
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,95	MDI 0,95	MDI 0,95	MDI 0,95
Groupe polaire (mmol/g)		NMDPA (0,05)	NMDPA+ EtBr (0,05)	NMDPA+ Tf (0,05)	NMDPA+ PO(OEt) <sub>3</sub> (0,05)
Masse moléculaire (CPG)	Mn (x 10 <sup>4</sup> )	25 000	23 000	23 000	23 000
	Mp (x 10 <sup>4</sup> )	51 000	46 000	45 000	45 900



Composition du polyuréthane		Résine 26	Résine 27	Résine 28
Composition du polyester	Composants acides dicarboxyliques (rapport de composition)	TP/IP 0,5/0,5	TP/IP 0,5/0,5	AA 1,0
	Composants glycols (rapport de composition)	BG/NPG 0,5/0,5	BG/NPG 0,5/0,5	HG/NPG 0,2/0,8
Polyester (rapport molaire)		0,5	0,5	0,5
Agent de propagation de chaîne (rapport molaire)		NPG 0,5	NPG 0,5	EG 0,5
Diisocyanate (rapport molaire)		MDI 0,95	MDI 0,95	TDI 0,93
Groupe polaire (mmol/g)		SO <sub>3</sub> Na (0,1)	COOH (0,1)	SO <sub>3</sub> Na (0,2)
Masse molaire (CPG)	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>4</sup> )	20 000	18 000	28 000
	M <sub>p</sub> (x 10 <sup>4</sup> )	41 200	26 100	46 100

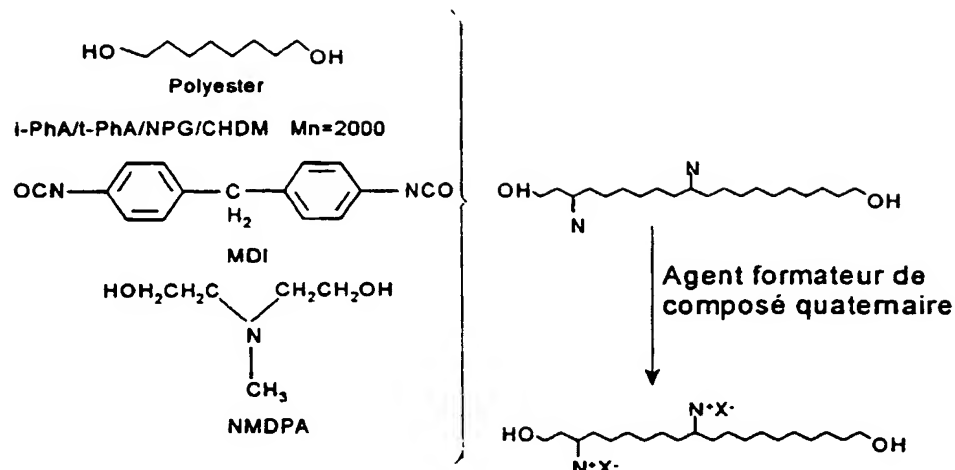
EtBr = bromure d'éthyle

Tf = acide trifluoroacétique

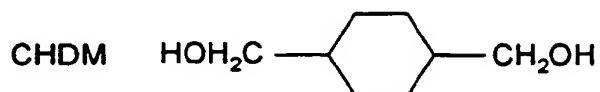
5 PO(OEt)<sub>3</sub> = acide triéthoxyphosphorique

Les exemples de synthèse de résines de polyuréthane dans les tableaux mentionnés ci-dessus sont représentés par la formule chimique (2) suivante.

## Formule chimique (2)



- 5 i-PhA acide isophtalique  
 t-PhA acide téréphtalique  
 NPG néopentylglycol  
 BG 1,4-butanediol



## 10 [Analyse de la masse moléculaire]

On a dissous chaque résine de polyuréthane dans le THF pour obtenir 0,1 % en masse et on a mesuré la masse moléculaire en termes de polystyrène pour déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) et la masse moléculaire moyenne en poids (Mp).

15

[Exemple de préparation d'un revêtement magnétique]

On a préparé un revêtement magnétique pour former des couches magnétiques selon la composition suivante.

Liquide de revêtement magnétique

- On a malaxé la composition de revêtement magnétique suivante au moyen d'un malaxeur continu et on l'a dispersée à l'aide d'un broyeur à sable en ajoutant 4 parties en masse de polyisocyanate, 1 partie en masse d'acide myristique, et on a filtré sur un filtre ayant une taille moyenne de pore de 1  $\mu\text{m}$  pour obtenir un revêtement magnétique.

Poudre de revêtement métallique magnétique	100 parties
( $\sigma_s = 150 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , $56 \text{ m}^2/\text{g}$ , $H_c 127 = \text{kA/m}$ )	
Copolymère de chlorure de vinyle (MR-110, Nihon Zeon, voir tableaux 5 à 9)	
Résine de polyuréthane (voir tableaux 1 à 4)	
Noir de carbone (BP-L, Cabbot Co., Ltd.)	2 parties
Alumine (AKP-30, Sumitomo Kagaku)	5 parties
Stéarate de butyle	1 partie
Méthyléthylcétone	80 parties
Méthylisobutylcétone	80 parties
Toluène	80 parties

- On a appliqué le liquide de revêtement magnétique dispersé sur le film de polyéthylènephthalate en une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  à l'aide d'un dispositif Dyocat pour obtenir une épaisseur de 3,0  $\mu\text{m}$ . On a fait subir au film magnétique de grande largeur obtenu un vieillissement et on l'a coupé à des largeurs de 1,27 cm pour préparer des bandes vidéo.

- A l'aide des résines de polyuréthane présentées dans les tableaux 1 à 4 on a préparé les exemples 1 à 33 selon les compositions présentées dans les tableaux 5 à 7 suivants, et on a préparé les bandes vidéo des exemples comparatifs 1 à 20 présentés dans les tableaux 8 et 9 selon des conditions de revêtement magnétique semblables à celles des exemples. Puis, on a évalué la dispersabilité, les propriétés magnétostatiques et la résistance au repos de chaque échantillon et de chaque échantillon comparatif préparé.

[Dispersabilité]

- On a appliqué le revêtement magnétique sur chaque film de polyéthylène téréphtalate (épaisseur = 14,0  $\mu\text{m}$ ) et on l'a séché, puis on a mesuré le brillant de chaque face revêtue sous un angle d'incidence de 45° avec un appareil

de mesure du brillant à angle de déflexion numérique VG-ID (Nihon Denshoku Kogyo). On a exprimé chaque brillant selon les critères suivants.

- 5     **O** : brillant  $\geq 180$  %  
        **$\Delta$**  :  $150 \% \leq$  brillant  $< 180$  %  
       **X** : brillant  $< 150$  %

**[Propriétés magnétostatiques]**

- 10        On a mesuré les bandes préparées dans des conditions d'une température de 20°C et d'une humidité relative de 50 % au moyen d'un magnéto-  
       mètre à température ambiante pour des échantillons vibrant très fortement (VSM-  
       P10-15 auto, Toei Kogyo Co., Ltd.).

**[Résistance au repos]**

- 15        Les bandes ont été reproduites au repos au moyen d'un magnétoscope  
       bêta cam (BVW-75, Sony) pendant 60 min dans les conditions d'une température  
       de 20°C et d'une humidité relative de 50 % et on les a évalué selon les critères  
       suivants :

- 20                **O** : défilement pendant 120 min sans blocage de la tête  
                       **$\Delta$**  : défilement pendant 120 min avec blocage  
                      **X** : on peut distinguer visuellement des rayures sur la surface

25     **[Propriétés de transduction électromagnétique]**

      On a réalisé la mesure des propriétés de transduction électromagné-  
       tique au moyen d'un caméscope bêta cam VTR (DVW-500, Sony) à la fréquence  
       de 32 MHz et on a mesuré la différence de rendement avec l'exemple comparatif 1  
       en fixant le rendement de cet exemple à 0 dB.

- 30        Les résultats d'évaluation des caractéristiques ci-dessus sont présentés  
       dans les tableaux 5 à 9 suivants.

[Tableau 5]

	Expérience n°	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
Composition du liant	Résine de polyuréthane No	1	2	2	2
	Quantité ajoutée (parties en poids)	10	20	10	6
	MR-110 (parties en poids)	10	0	10	14
Brillant	brillant (45)	○	○	○	○
Propriétés magnéto- statiques	Br (mT)	246,0	260,0	264,5	251,2
	Rs (%)	81,9	83,0	83,6	82,7
Propriétés de transduction électroma- gnétique	Sortie RF (dB)	0,7	0,9	1,8	1,5
	C/N (dB)	0,3	0,5	1,0	0,7
Durabilité	Repos (min)	Δ	○	○	○

	Expérience n°	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
	Résine de poly-uréthane No	2	3	6	7
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	1	1	1	1
	MR-110 (parties en poids)	19	19	19	19
Brillant	brillant (45)	O	O	O	O
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	231,0	250,0	244,0	260,1
	Rs (%)	82,1	82,1	82,9	83,0
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	0,8	0,9	1,1	1,8
	C/N (dB)	0,3	0,4	0,5	0,8
Durabilité	Repos (min)	O	O	O	O

	Expérience n°	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11
	Résine de polyuréthane No	8	9	10
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	1	1	1
	MR-110 (parties en poids)	19	19	19
Brillant	brillant (45)	O	O	O
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	250,0	264,0	250,0
	Rs (%)	82,0	83,9	82,3
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	0,9	1,8	1,0
	C/N (dB)	0,4	0,9	0,5
Durabilité	Repos (min)	Δ	O	O

[Tableau 6]

	Expérience n°	Exemple 12	Exemple 13	Exemple 14	Exemple 15
	Résine de polyuréthane No	13	14	17	18
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	10	10	10	10
	MR-110 (parties en poids)	10	10	10	10
Brillant	brillant (45)	○	○	△	○
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	249,0	262,1	236,5	249,0
	Rs (%)	82,9	83,1	82,1	82,9
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	1,2	1,9	0,4	0,8
	C/N (dB)	0,5	1,0	0,1	0,5
Durabilité	Repos (min)	○	○	○	○

	Expérience n°	Exemple 20	Exemple 21	Exemple 22
	Résine de polyuréthane No	24	25	25
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	10	10	5
	MR-110 (parties en poids)	10	10	15
Brillant	brillant (45)	O	O	O
Propriétés magnéto- statiques	Br (mT)	255,4	247,8	249,6
	Rs (%)	82,9	81,9	82,0
Propriétés de transduction électroma- gnétique	Sortie RF (dB)	0,9	1,2	1,5
	C/N (dB)	0,4	0,6	0,7
Durabilité	Repos (min)	O	O	O



[Tableau 7]

	Expérience n°	Exemple 23	Exemple 24	Exemple 25	Exemple 26
	Résine de poly-uréthane No	9	9	9	25
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	20	5	1	15
	MR-110 (parties en poids)	0	15	19	3
Brillant	brillant (45)	○	○	○	○
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	266,0	259,0	231,0	248,6
	Rs (%)	84,1	83,1	81,0	82,6
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	1,6	1,2	0,4	1,4
	C/N (dB)	1,0	0,6	0,2	0,7
Durabilité	Repos (min)	○	○	△	○

	Expérience n°	Exemple 27	Exemple 28	Exemple 29	Exemple 30
	Résine de poly-uréthane No	25	10	10	10
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	18	10	15	5
	MR-110 (parties en poids)	0	10°	5°	10+5°
Brillant	brillant (45)	○	○	○	○
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	260,1	241,0	251,0	252,2
	Rs (%)	83,1	82,3	82,7	82,6
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	1,6	0,9	1,2	1,5
	C/N (dB)	0,8	0,4	0,5	0,7
Durabilité	Repos (min)	○	○	○	○

	Expérience n°	Exemple 31	Exemple 32	Exemple 33
	Résine de poly-uréthane No	15	15	15
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	10	15	5
	MR-110 (parties en poids)	10*	5*	10+5*
Brillant	brillant (45)	O	O	O
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	234,2	244,4	251,3
	Rs (%)	81,7	82,0	82,4
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	0,6	0,9	1,1
	C/N (dB)	0,2	0,4	0,4
Durabilité	Repos (min)	O	O	O

\* : Nitrocellulose (NC-1/2H, Asahi Kasei)

[Tableau 8]

5

	Expérience n°	Ex. comp. 1	Ex. comp. 2	Ex. comp.3
	Résine de poly-uréthane No	-	4	5
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	-	10	10
	MR-110 (parties en poids)	20	10	10
Brillant	brillant (45)	O	Δ	O
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	213,0	185,0	220,0
	Rs (%)	80,1	78,0	80,2
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	0,0	-0,5	0,1
	C/N (dB)	0,0	-0,2	0,0
Durabilité	Repos (min)	Δ	O	X

	Expérience n°	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp.6
	Résine de poly- uréthane No	11	12	15
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	10	10	10
	MR-110 (parties en poids)	10	10	10
Brillant	brillant (45)	△	○	X
Propriétés magnéto- statiques	Br (mT)	185,0	210,0	150,3
	Rs (%)	78,0	79,8	70,6
Propriétés de transduction électroma- gnétique	Sortie RF (dB)	-0,4	-0,1	-3,0
	C/N (dB)	-0,2	-0,1	-2,2
Durabilité	Repos (min)	○	X	X

	Expérience n°	Ex. comp. 7	Ex. comp. 8	Ex. comp.9
	Résine de poly- uréthane No	16	21	26
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	10	10	10
	MR-110 (parties en poids)	10	10	10
Brillant	brillant (45)	△	△	X
Propriétés magnéto- statiques	Br (mT)	213,0	215,9	201,2
	Rs (%)	80,0	80,1	78,6
Propriétés de transduction électroma- gnétique	Sortie RF (dB)	0,0	0,0	-1,8
	C/N (dB)	-0,1	-0,2	-1,6
Durabilité	Repos (min)	△	△	△

	Expérience n°	Ex. comp. 10
	Résine de poly- uréthane No	27
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	10
	MR-110 (parties en poids)	10
Brillant	brillant (45)	X
Propriétés magnéto- statiques	Br (mT)	192,0
	Rs (%)	77,9
Propriétés de transduction électroma- gnétique	Sortie RF (dB)	-0,6
	C/N (dB)	-0,4
Durabilité	Repos (min)	$\Delta$

[Tableau 9]

	Expérience n°	Ex. comp. 11	Ex. comp. 12	Ex. comp.13
	Résine de poly-uréthane No	28	2	2
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	10	25	0,5
	MR-110 (parties en poids)	10	0	19,5
Brillant	brillant (45)	○	○	△
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	202,0	241,0	210,0
	Rs (%)	79,3	82,0	79,6
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	-0,4	0,5	-0,1
	C/N (dB)	-0,2	0,0	-0,1
Durabilité	Repos (min)	△	X	△

	Expérience n°	Ex. comp. 14	Ex. comp. 15	Ex. comp.16
	Résine de poly-uréthane No	9	9	9
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	25	22	0,5
	MR-110 (parties en poids)	0	0	19,5
Brillant	brillant (45)	○	○	△
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	220,0	230,0	203,0
	Rs (%)	81,0	81,1	79,9
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	0,3	0,4	-0,2
	C/N (dB)	0,2	0,2	-0,1
Durabilité	Repos (min)	X	X	△

	Expérience n°	Ex. comp. 17	Ex. comp. 18	Ex. comp.19
	Résine de poly-uréthane No	25	25	25
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	25	22	0,5
	MR-110 (parties en poids)	0	0	19,5
Brillant	brillant (45)	O	O	Δ
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	225,0	237,0	199,5
	Rs (%)	81,1	81,7	79,5
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	0,4	0,6	-0,4
	C/N (dB)	0,2	0,3	-0,1
Durabilité	Repos (min)	X	X	Δ

	Expérience n°	Ex. comp. 20
	Résine de poly-uréthane No	-
Composition du liant	Quantité ajoutée (parties en poids)	-
	MR-110 (parties en poids)	10+10*
Brillant	brillant (45)	Δ
Propriétés magnéto-statiques	Br (mT)	186,2
	Rs (%)	76,5
Propriétés de transduction électromagnétique	Sortie RF (dB)	-1,0
	C/N (dB)	-0,7
Durabilité	Repos (min)	Δ

\* : Nitrocellulose (NC-1/2H, Asahi Kasei)

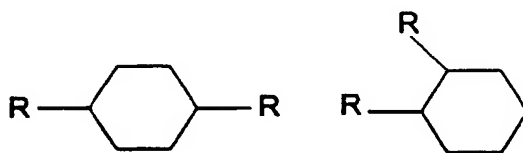
Les résultats des tableaux 5 à 9 indiquent qu'il est possible d'obtenir selon l'invention un support d'enregistrement magnétique à hautes performances satisfaisant toutes les propriétés voulues et donc des bandes vidéo à hautes performances ayant d'excellentes propriétés de transduction électromagnétique et une excellente durabilité.

Comme décrit ci-dessus, la présente invention permet d'améliorer la dispersabilité à l'aide de résines de polyuréthane ayant un certain squelette alicyclique et des amines tertiaires ou des sels d'ammonium quaternaire et d'améliorer la productivité en améliorant les propriétés de manipulation dans la fabrication et d'améliorer les performances d'un support d'enregistrement magnétique telles que les caractéristiques de transduction électromagnétique et la durabilité. En particulier, la présente invention permet d'améliorer la dispersabilité et les propriétés de revêtement en ajustant un groupe polaire d'amine tertiaire et de sel d'ammonium quaternaire à raison de 0,001 à 1,0 mmol/g et peut supprimer efficacement l'apparition de stries. En outre, l'invention permet de supprimer l'augmentation de la viscosité de la solution de résine, d'augmenter la solubilité et d'améliorer les propriétés de manipulation en ajustant la masse moléculaire moyenne en nombre de la résine de polyuréthane entre 5 000 et 40 000. De plus, l'invention permet d'augmenter l'adhésivité au support non magnétique et la durabilité en ajustant la quantité de résine de polyuréthane ajoutée entre 1 et 20 parties en masse en termes de rapport de la masse de très fine poudre magnétique, et permet d'éviter l'apparition de défauts dus à l'adhésion pendant un stockage à long terme.

### REVENDICATIONS

1. Support d'enregistrement magnétique produit par application sur un support non magnétique d'une matière de revêtement magnétique formée à partir de particules magnétiques et d'un liant en dispersion dans un solvant, caractérisé en ce que ledit liant est une résine de polyuréthane ayant un squelette alicyclique répondant à la formule suivante et contenant des groupes amines tertiaires ou sels d'ammonium quaternaire.

10 Formule (1)



R=alkyl-OH

2. Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite résine de polyuréthane contient 0,001 à 1,0 mmol/g de groupes ammonium tertiaires ou quaternaires.
3. Support d'enregistrement magnétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite résine de polyuréthane a une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 5 000 et 40 000.
4. Support d'enregistrement magnétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite résine de polyuréthane est présente à raison de 1 à 20 parties en masse par rapport aux particules magnétiques.